

IAP20 Rec'd PCT/PTO 09 JAN 2006

BEST AVAILABLE COPY

5

Способ получения палладийсодержащего  
катализатора гидрирования

10

Область техники

Изобретение относится к области физической химии и может быть использовано для регулирования скорости автокаталитических 15 реакций гидрирования.

Предшествующий уровень техники

Реакции гидрирования относятся к основным промышленным 20 процессам, реализуемым, как правило, в присутствии катализатора, в частности, для синтеза алициклических и циклических насыщенных органических соединений, высококачественного бензина и т.д.

По литературным данным, см. Grove D.E. Plat. Met., 2002, 46, (2) 92, около 75% промышленных процессов гидрирования проводится на 25 катализаторе Pd/C, содержащем 5% металлического палладия. Богатая каталитическая химия палладия охватывает, практически, весь спектр

реакций, необходимый для органического синтеза. Таким образом, Pd/C является в настоящее время наиболее удачной системой для осуществления процессов катализитического органического синтеза.

Известен способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный материал, где исходными соединениями являются комплексы Pd (II), см. Tsuji J. Palladium reagents and catalysts-innovations in organic syntheses. John Wiley & sons, Chichester. 1995. 5 10 595p.; Grove D.E. Plat. Met., 2002, 46, (1) 48.

Известен также способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный материал, при этом в качестве исходного 15 соединения используют хлорид палладия (II), см. H.M.Colquhoun, Y.Holton, et all, "New Pathways for Organic Synthesis" («Новые пути органического синтеза»), перевод с английского, М.С.Ермоленко и В.Г.Киселева, М., «Химия», 1989, с.361, 2 абзац сверху.

Раствор хлорида палладия (8,2 г) в хлороводородной кислоте 20 (20 мл концентрированной кислоты в 50 мл воды) нагревают в течение 2 ч., добавляют при перемешивании к горячей ( $80^0\text{C}$ ) суспензии угля в воде (93 г. в 1,2 л. воды), предварительно промытого азотной кислотой.

Можно использовать практически любой уголь с достаточно большой удельной поверхностью, обработанный азотной кислотой 25 (10%) в течение 2-3 ч, с последующей промывкой водой для удаления кислоты и высушенный при  $100^0\text{C}$ . Затем последовательно прибавляют

формальдегид (8мл 37% раствора) и раствор гидроксида натрия до сильнощелочной реакции. Через 10 мин. полученный катализатор отфильтровывают, промывают водой (10x250мл) и сушат в вакууме над хлоридом кальция. Выход палладия 5% на угле 93-98%.

5       Данный способ принят в качестве прототипа настоящего изобретения.

Его недостатком является небольшая активность получаемого согласно данному способу катализатора, необходимость создания для осуществления процесса катализа повышенной (свыше 60<sup>0</sup>C)  
10      температур и давления (свыше 5 ати). Это объясняется сложностью активации реакционных центров катализатора, получаемого по способу-прототипу.

### Раскрытие изобретения

15

В основу настоящего изобретения положено решение задачи создания способа получения палладийсодержащего катализатора гидрирования, который обладал бы большей каталитической активностью и работал в более мягких условиях (при комнатной  
20      температуре и нормальном (атмосферном) давлении).

Согласно изобретению эта задача решается за счет того, что в способе получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный  
25      материал в качестве исходного соединения используют тетрааквапалладий (II) перхлорат, а восстановленный палладий

осаждают на углеродный наноматериал; в качестве углеродного наноматериала могут использовать фуллерен  $C_{60}$ ; в качестве углеродного наноматериала могут использовать углеродные нанотрубки; в качестве углеродного наноматериала могут использовать катодный депозит; в качестве углеродного наноматериала могут использовать смесь фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при следующем соотношении, мас.%: фуллерен  $C_{60}$  - 60 – 80, фуллерен  $C_{70}$  - 20 – 40.

Заявителем не выявлены источники, содержащие информацию о технических решениях, идентичных настоящему изобретению, что позволяет сделать вывод о его соответствии критерию «новизна» (N).

Реализация отличительных признаков изобретения обусловливает важный технический результат: в результате использования в качестве исходного соединения тетрааквапалладия (II) перхлората достигается большая дисперсность восстановленного материала (палладия); осаждение его на углеродном наноматериале обусловливает сохранение палладия в нанокластерной форме.

Указанные обстоятельства существенно повышают каталитическую активность продукта, получаемого в результате реализации способа, обусловливают возможность осуществления процесса катализа при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

Заявителем не обнаружены какие-либо источники информации, содержащие сведения о влиянии заявленных

отличительных признаков на достигаемый вследствие их реализации технический результат. Это, по мнению заявителя, свидетельствует о соответствии данного технического решения критерию «изобретательский уровень» (IS).

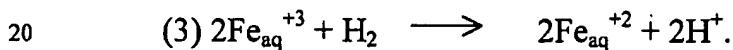
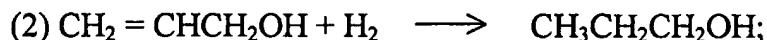
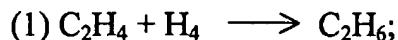
5

#### Краткое описание чертежей

В дальнейшем изобретение поясняется подробным описанием примеров его осуществления со ссылками на чертежи, 10 на которых изображено:

на фиг.1 – схема установки для реализации заявленного способа получения палладийсодержащего катализатора гидрирования;

на фиг.2 – график, иллюстрирующий зависимость объема 15 поглощения газовой смеси от времени в присутствии катализатора, полученного согласно способу по п.2 формулы изобретения в различных реакциях гидрирования:



на фиг. 3 – то же, что и на фиг.2 в присутствии катализатора, полученного согласно п.3 формулы изобретения;

на фиг. 4 – то же, что на фиг. 2 в присутствии катализатора, полученного согласно п.4 формулы изобретения;

25 на фиг. 5 – то же, что на фиг. 2 в присутствии катализатора, полученного согласно п.5 формулы изобретения.

## Лучший вариант осуществления изобретения

Установка для реализации способа включает реактор 1 с 5 перемешивающим устройством 2. Водород находится в баллоне 3. Реактор 1 соединен с манометрической установкой 4.

В первом конкретном примере способ реализуют следующим образом.

В реактор 1 помещают 2,0 л. дистиллированной воды, вносят 10 600 мг углеродного наноматериала, в частности, фуллерена C<sub>60</sub>, добавляют 5,22 мл 5,7 · 10<sup>-2</sup> м раствора [Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, содержащего 0,7 м хлорной кислоты и перемешивают в течение 0,5 часа. Затем осуществляют восстановление двухвалентного палладия путем пропускания через приготовленный раствор 15 водорода в течение 2 часов.

Осадок отфильтровывают на фильтре Шотта, промывают многократно дистиллированной водой и высушивают в вакуумном эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в течение двух суток. Выход катализатора составил 98 – 99% (катализатор I ).

20 Второй пример (катализатор II) отличается от первого только тем, что в качестве углеродного наноматериала использовали углеродные нанотрубки; в третьем примере (катализатор III) использовали катодный депозит; в четвертом примере (катализатор IV) в качестве углеродного наноматериала использовали смесь 2. фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> при следующем соотношении, мас.%:

фуллерен C<sub>60</sub> - 60 - 80

фуллерен C<sub>70</sub> - 20 – 40

Каждый катализатор испытывали в трех указанных выше реакциях гидрирования. Для этого катализатор в количестве 10 мг. помещали в реактор и добавляли в случае реакции (1) – 10 мл. 5 дистиллированной воды, реакции (2) – 10 мл. водного раствора 0,01 сульфата железа, реакции (3) – 10 мл 0,002 м водного раствора аллилового спирта. В случае реакции (1) реактор заполняли этиленводородной смесью с объемным соотношением 1 : 1, в случае реакций (2), (3) - водородом. Реакции проводили при 10 температуре 18 – 25<sup>0</sup>C и нормальном атмосферном давлении. Скорости реакций (1), (2), (3) регистрировали по изменению объема поглощаемых газов во времени в присутствии катализаторов I, II, III, IV (фиг. 2, 3, 4, 5 соответственно).

Для сравнения в аналогичных условиях определяли скорости 15 гидрирования в присутствии промышленного катализатора Pd/C. В реакции (1) эта скорость не превышала 10 – 12% от скоростей гидрирования в присутствии катализаторов I, II, III, IV, в реакции (2) гидрирование, практически, не происходило, в реакции (3) различия в скорости гидрирования не наблюдалось.

20

#### Промышленная применимость

Для реализации способа использовано известное несложное 2. промышленное оборудование и распространенные в данной области техники материалы, что обусловливает соответствие изобретения критерию «промышленная применимость» (IA).

## Формула изобретения

1. Способ получения палладийсодержащего катализатора гидрирования путем восстановления двухвалентного палладия из исходного соединения и осаждения восстановленного палладия на углеродный материал, отличающийся тем, что в качестве исходного соединения используют тетрааквапалладий (II) перхлорат, а восстановленный палладий осаждают на углеродный наноматериал.

10 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют фуллерен  $C_{60}$ .

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют углеродные нанотрубки.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют катодный депозит.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве углеродного наноматериала используют смесь фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при следующем соотношении, мас.%:

20 фуллерен  $C_{60}$  - 60 – 80  
фуллерен  $C_{70}$  - 20 – 40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**